

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009498823 **Image available**

WPI Acc No: 1993-192359/ 199324

XRAM Acc No: C93-085908

XRPX Acc No: N93-147360

Toner developing electrostatic images with good flowability - contg.
titanium oxide which has been surface treated with silicone or varnish,
then with coupling agent, etc.

Patent Assignee: CANON KK (CANO)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 5119517	A	19930518	JP 91305718	A	19911025	199324 B
JP 2835990	B2	19981214	JP 91305718	A	19911025	199904

Priority Applications (No Type Date): JP 91305718 A 19911025

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 5119517	A		8	G03G-009/08	
JP 2835990	B2		8	G03G-009/08	Previous Publ. patent JP 5119517

Abstract (Basic): JP 5119517 A

Toner contains titanium oxide and has a wt. average particle dia. of 5-10 microns. The titanium oxide is prepd. by treating the surface with silicone oil or silicone varnish in an aq. medium, then treating with a coupling agent of formula $C_nH_{2n+1}-Si-(OC_mH_{2m+1})_3$ (I) in an aq. medium. In (I), $n = 3-12$ and $m = 1-3$.

USE/ADVANTAGE - The toner is useful for electrophotography, electrostatic recording, electrostatic printing, etc. The toner is stable to changes in the environment, has good flowability and provides images of high quality.

In an example, while fine particles of hydrophilic titanium oxide were stirred in an aq. medium, dimethylpolysiloxane was dispersed so as to obtain 5 wt.% titanium oxide emulsion. The emulsion was dried and ground to obtain fine particles of titanium oxide having average particle dia. of 0.05 micron and a transmittance of 50% at 400nm. The particles were stirred in water and admixed with an aq. emulsion of cpd. of formula, $n-C_8H_{17}-Si(OCH_3)_3$ in an amt. of 20 wt.% w.r.t. the titanium oxide. The mixt. was dried and ground to obtain titanium oxide having average particle dia. of 0.05 microns and a transmittance of 55%. The treated titanium oxide particles were mixed with colouring agent-contg. resin particles which comprise polyester resin, phthalocyanine pigment and di-tert-butyl salicylic acid chromium complex salt. The objective cyan toner was obtd.

ai

Dwg.1/1

Title Terms: TONER; DEVELOP; ELECTROSTATIC; IMAGE; FLOW; CONTAIN; TITANIUM; OXIDE; SURFACE; TREAT; SILICONE; VARNISH; COUPLE; AGENT

Derwent Class: A89; E32; G08; P84; S06; T04

International Patent Class (Main): G03G-009/08

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A06-A00E4; A12-L05C2; E05-E02D; E35-K02; G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C1; T04-G04

Plasdoc Codes (KS): 0205 0231 1288 1306 2307 2326 2386 2718 2729 2806 2808 2814 3252

Polymer Fragment Codes (PF):

001 014 04- 05- 143 229 303 368 38- 386 402 408 409 445 477 54& 597 600 609 658 659 720 725

Chemical Fragment Codes (M3):

01 B414 B713 B720 B741 B831 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220
M221 M222 M223 M224 M225 M231 M232 M233 M250 M272 M281 M282 M283
M320 M411 M510 M520 M530 M540 M620 M903 M904 Q348 9324-E0001-M
02 A422 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M282 M411
M903 M904 M910 Q348 R036 R01966-M

Derwent Registry Numbers: 1966-U

Specific Compound Numbers: R01966-M

Generic Compound Numbers: 9324-E0001-M

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-119517

(43) 公開日 平成5年(1993)5月18日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 9/08			G 0 3 G 9/08	3 7 4 3 7 1

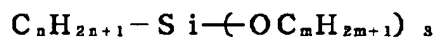
審査請求 未請求 請求項の数3(全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平3-305718	(71) 出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成3年(1991)10月25日	(72) 発明者	岡戸 謙次 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
		(72) 発明者	▼瀧▲口 剛 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
		(72) 発明者	藤田 亮一 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 豊田 善雄 (外1名)

(54) 【発明の名称】 トナー

(57) 【要約】

【目的】 種々の環境での帯電安定化が図れ、良好な流動性を示し、高品質の画像の得られるトナーを提供することにある。



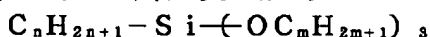
(式中、nは3~12、mは1~3の整数である。)で表わされるカップリング剤で水系中で加水分解しながら

* 【構成】 水系中でシリコンオイルあるいはシリコンワニスで表面処理された後、下記一般式 (I) 【化7】

(I)
処理された酸化チタンを含有し、重量平均粒径が5~10μmであることを特徴とするトナーである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水系中でシリコンオイルあるいはシリコ*



(式中、nは3～12、mは1～3の整数である。)で表わされるカップリング剤で水系中で加水分解しながら処理された酸化チタンを含有し、重量平均粒径が5～10μmであることを特徴とするトナー。

【請求項2】 前記シリコンオイルあるいはシリコンワニスの処理量は、酸化チタン100重量部に対して0.1～10重量部であり、前記カップリング剤の処理量は、酸化チタン100重量部に対して5～30重量部であることを特徴とする請求項1に記載のトナー。

【請求項3】 前記酸化チタンが平均粒径0.01～0.2μmであり、その疎水化度が40～80%であり、また400μmにおける光透過率が40%以上であることを特徴とする請求項1又は2に記載のトナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷等における静電荷像を現像するためのトナーに 20 関する。

【0002】

【従来の技術】静電手段によって光導電材料の表面に像を形成し現像することは従来周知である。

【0003】即ち米国特許第2,297,691号明細書、特公昭42-23910号公報及び特公昭43-24748号公報等、多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電気的潜像を形成し、次いで該潜像上にトナーと呼ばれる極く微細に粉碎された検電材料を付着させることによ 30 って静電潜像に相当するトナー像を形成する。

【0004】次いで必要に応じて紙の如き画像支持体表面にトナーを転写した後、加熱、加圧或は溶剤蒸気などにより定着し複写物を得るものである。又トナー画像を転写する工程を有する場合には、通常残余のトナーを除去するための工程が設けられる。

【0005】電気的潜像をトナーを用いて可視化する現像方法は、例えば、米国特許第2,221,776号明細書に記載されている粉末蜜法、同第2,618,552号明細書に記載されているカスケード現像法、同第 40 2,874,063号明細書に記載されている磁気ブラシ法、及び同第3,909,258号明細書に記載されている導電性磁性トナーを用いる方法などが知られている。

【0006】これらの現像法に適用されるトナーとしては一般には熱可塑性樹脂に着色剤を混合分散後、微粉化したものが用いられる。熱可塑性樹脂としては、ポリスチレン系樹脂が最も一般的であるが、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂等も用いられる。着色剤としてはカーボンブラックが最 50

* シワニスで表面処理された後、下記一般式(I)

【化1】

(I)

も広く使用され、又磁性トナーの場合は、酸化鉄系の黒色の磁性粉が多く用いられる。いわゆる二成分系現像剤を用いる方式の場合には、トナーは通常ガラスビーズ、鉄粉などのキャリア粒子と混合されて用いられる。

【0007】紙などの最終複写画像形成部材上のトナー像は、熱、圧力等により支持体上に永久的に定着される。従来より、この定着工程は熱によるものが多く採用されている。

【0008】又トナー画像を転写する工程を有する場合には、通常、感光体上の残余のトナーを除去するための工程が設けられる。

【0009】近年、複写機等においてモノカラー複写からフルカラー複写への展開が急速に進みつつあり、2色カラー複写機やフルカラー複写機の検討及び実用化も大きくなされている。例えば「電子写真学会誌」Vol 22, No. 1 (1983)や「電子写真学会誌」Vol 25, No. 1, P52 (1986)のごとく色再現性、階調再現性の報告もある。

【0010】しかしテレビ、写真、カラー印刷物のように実物と直ちに對比されることはなく、又、実物よりも美しく加工されたカラー画像を見なれた人々にとっては、現在実用化されているフルカラー電子写真画像は必ずしも満足しうるものとはなっていない。

【0011】フルカラー電子写真法によるカラー画像形成は一般に3原色であるイエロー、マゼンタ、シアンの3色のカラートナーを用いて全ての色の再現を行うものである。

【0012】その方法は、先ず原稿からの光をトナーの色と補色の関係にある色分解光透過フィルターを通して光導電層上に静電潜像を形成させ、次いで現像、転写工程を経てトナーを支持体に保持させる。この工程を順次複数回行い、レジストレーションを合わせつつ、同一支持体上にトナーを重ね合わせた後、一回の定着によって最終のフルカラー画像を得る。

【0013】一般に現像剤がトナーとキャリアとからなるいわゆる二成分系の現像方式の場合において現像剤は、キャリアとの摩擦によってトナーを所要の帯電量及び帯電極性に帯電せしめ、静電引力を利用して静電像を現像するものであり、従って良好な可視画像を得るためには、主としてキャリアとの関係によって定まるトナーの摩擦帯電性が良好であることが必要である。

【0014】今日上記の様な問題に対してキャリアコア剤、キャリアコート剤の探索やコート量の最適化、或はトナーに加える電荷制御剤、流動性付与剤の検討、更には母体となるバインダーの改良などいずれも現像剤を構成するあらゆる材料において優れた摩擦帯電性を達成すべく多くの研究がなされている。

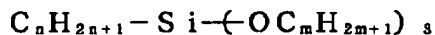
【0015】例えば帯電性微粒子のごとき帯電補助剤をトナーに添加する技術として、特公昭52-32256号公報、特開昭56-64352号公報には、トナーと逆極性の樹脂微粉末を、又特開昭61-160760号公報にはフッ素含有化合物をそれぞれ現像剤に添加し、安定した摩擦帯電性を得るという技術が提案されており今日でも多くの帯電補助剤の開発が行なわれている。

【0016】更に上記のごとき帯電補助剤を添加する手法としては色々工夫されている。例えばトナー粒子と帯電補助剤との静電力あるいは、ファンデルワールス力等によりトナー粒子表面に付着せしめる手法が一般的であり、攪拌、混合機等が用いられる。しかしながら該手法においては均一に添加剤をトナー粒子表面に分散させることは容易ではなく、又トナー粒子に未付着で添加剤同志が凝集物となって、いわゆる遊離状態となった添加剤の存在を避けることは困難である。この傾向は、帯電補助剤の比電気抵抗が大きいほど、粒径が細かいほど顕著となってくる。この様な場合、トナーの性能に影響が出て来る。例えば、摩擦帯電量が不安定となり画像濃度が一定せず、又カブリの多い画像となる。

【0017】或は連続コピー等を行うと帯電補助剤の含有量に変化し初期時の画像品質を保持することが出来ない、などの欠点を有していた。

【0018】他の添加手法としては、トナーの製造時に結着樹脂や着色剤と共に、あらかじめ帯電補助剤を添加する手法がある。しかしながら、荷電制御剤の均一化が容易でないこと、又実質的に帯電性に寄与するのは、トナー粒子表面近傍のものであり、又粒子内部に存在する帯電補助剤や荷電制御剤は帯電性に寄与しないため、帯電補助剤の添加量や表面への分散量等のコントロールが容易ではない。又この様な手法で得られたトナーにおいてもトナーの摩擦帯電量が不安定であり前述のごとく現像剤特性を満足するものを容易に得ることは出来ないなど、帯電補助剤を使用するだけでは十分満足な品質のものが得られていないのが実情である。

【0019】更に近年、複写機の高精細、高画質化の要求が市場では高まっており、当該技術分野では、トナーの粒径を細かくして高画質カラー化を達成しようという試みがなされているが、粒径が細くなると単位重量当りの表面積が増え、トナーの帯電電量が大きくなる傾向にあり、画像濃度薄や、耐久劣化が懸念されるところである。加えてトナーの帯電電量が大きいために、トナー同士の付着力が強く、流動性が低下し、トナー補給の安*



(式中、nは4~12、mは1~3の整数である。)で表わされるカップリング剤で水系中で加水分解しながら処理された酸化チタンを含有し、重量平均粒径が5~10μmであることを特徴とするトナーである。

【0028】これまでに、疎水化酸化チタンをトナーに含有する例として、特開昭59-52255号公報にア

*定性や補給トナーへのトリボ付与に問題が生じてくる。

【0020】又、カラートナーの場合は、磁性体や、カーボンブラック等の導電性物質を含まないので、帯電をリークする部分がなく一般に帯電電量が大きくなる傾向にある。この傾向は、特に帯電性能の高いポリエステル系バインダーを使用したときにより顕著である。

【0021】又、特にカラートナーにおいては、下記に示すような特性が強く望まれている。

(1) 定着したトナーは、光に対して乱反射して、色再現を妨げるものがないように、トナー粒子の形が判別出来ないほどのほぼ完全溶融に近い状態となることが必要である。

(2) そのトナー層の下にある異なった色調のトナー層を妨げない透明性を有する着色トナーでなければならない。

(3) 構成する各トナーはバランスのとれた色相及び分光反射特性と十分な彩度を有しなければならない。

【0022】このような観点から多くの結着樹脂に関する検討がなされているが未だ上記の特性を全て満足するトナーは開発されていない。今日当該技術分野においてはポリエステル系の樹脂がカラー用結着樹脂として多く用いられているが、ポリエステル系樹脂からなるトナーは一般に温湿度の影響を受け易く、低温下での帯電量過大、高温下での帯電量不足といった問題が起こり、広範な環境においても安定した帯電量を有するカラートナーの開発が急務とされている。

【0023】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述の如き問題点を解決した静電荷現像用トナーを提供することにある。

【0024】すなわち本発明の目的は温湿度等の環境に左右されにくく、良好な流動性を示し、つねに安定した摩擦帯電性を有する静電荷現像用トナーを提供することにある。

【0025】本発明の更なる目的は、カブリのない鮮明な画像特性を有し、且つ耐久安定性に優れた静電荷現像用トナーを提供することにある。

【0026】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明は、水系中でシリコンオイルあるいはシリコンワニスで表面処理された後、下記一般式(I)

【0027】

【化2】

(I)

ルキルトリアルコキシシランで処理した酸化チタンを含有するトナーが提案されているが、酸化チタンの添加により確かに電子写真特性は向上しているものの、酸化チタンの表面活性は元来小さく処理の段階で合一粒子が生じたり、疎水化が不均一であったり、フルカラートナーに適用した場合必ずしも満足のいくものではなかつ

た。

【0029】本発明者らは、トナーの帯電性の安定化について鋭意検討した結果、特定のシリコンオイルあるいはシリコンワニスを水系中で処理した後、特定のカップリング剤を水系中で加水分解しながら処理した平均粒径0.01~0.2μm、疎水化度40~80%である酸化チタンが、均質な疎水化処理が行え、粒子同士の合もないことを見出し、その酸化チタンを含有したトナーが帯電の安定化、流動性付与の点で極めて有効であることを見出したのである。

【0030】これは、シリコンオイルまたはシリコンワニスで処理した後に残存する酸化チタンの官能基をカップリング剤で封止することが目的であったが、驚くべきことにその反応性は、一旦シリコンオイルまたはシリコンワニスで処理されているために非常に高いことが見出された。この理由としては、未だ明確ではないが、あらかじめ有機処理しているために、カップリング剤の反応基以外の部位と、酸化チタン表面の親油性の部位とのなじみが良好で、反応効率が高められるからであると推測される。

【0031】したがって、本発明においては、低粘性から高粘性まで非常に広い範囲でカップリング剤が選択でき帯電能、流動性付与の点で非常に有効である。

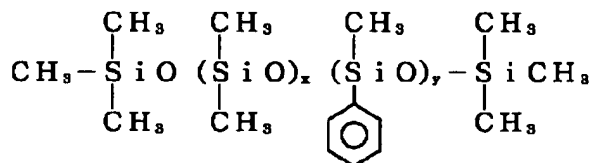
【0032】本発明におけるカップリング剤は、上記の一般式(I)において、nは3~12、好ましくは4~10が良く、mは1~3、好ましくは1~2が良い。

【0033】ここでカップリング剤の一般式におけるnが3より小さいと、処理は容易となるが疎水性が十分に達成できない。またnが12より大きいと疎水性は十分になるが、酸化チタン粒子同士の合が多くなり、流動性付与能が低下してしまう。

【0034】またmは3より大きいと反応性が低下して疎水化が十分に行われなくなってしまう。

【0035】シリコンオイルあるいはシリコンワニスの処理量は、酸化チタン100重量部に対して0.1~10重量部、好ましくは1~7重量部であり、カップリング剤の処理量は、酸化チタン100重量部に対して5~30重量部とし、疎水化度を40~80%、好ましくは50~80%にすれば良い。

【0036】すなわち、疎水化度は40%より小さいと、高温下での長期放置による帯電低下が大きく、ハ*



で表されるメチルフェニルポリシロキサンタイプ、などが使用できる。さらに必要に応じて、アルキル変性、アミノ変性、エポキシ変性、エポキシ・ポリエーテル変

*ード側での帯電促進の機構が必要となって装置の複雑化となり、また疎水化度が80%を超えると酸化チタン自身の帯電コントロールが難しくなり、結果として低温下でトナーがチャージアップしてしまう。

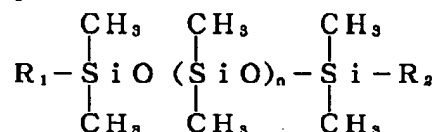
【0037】またその粒径は流動性付与の点から、0.01~0.2μmが良い。粒径が0.2μmより大きいと流動性不良によるトナー帯電が不均一となり、結果としてトナー飛散、カブリが生じてしまう。また、0.01μmより小さいとトナー表面に埋め込まれやすくなり、トナー劣化が早く生じてしまい耐久性が逆に低下してしまう。この傾向は、本発明に用いられるシャープメルト性のカラートナーにおいてより顕著である。

【0038】本発明において酸化チタンの処理方法としては水系中で酸化チタンを機械的に一次粒子径となるように分散しながらシリコンオイルまたはシリコンワニスで処理し、さらにカップリング剤を加水分解させて処理する方法が効果的であり、溶剤を使用しない点でも好ましい。

【0039】本発明に用いられる、シリコンオイルとしては、特に制約はないが一般式

【0040】

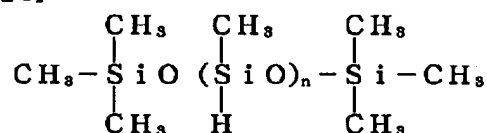
【化3】



(R₁, R₂はCH₃又はOH)で表されるジメチルポリシロキサンタイプ、一般式

【0041】

【化4】



で表されるメチルヒドロジェンポリシロキサンタイプ、一般式

【0042】

【化5】

性、カルボキシル変性、メルカプト変性、アルコール変性、フッ素変性等を行ってもよい。

【0043】上記シリコンオイルは、25℃における粘

度が50~1000センチストークスのものが好ましい。50センチストークス未満では揮発分が多く、処理効果が長続きしない。

【0044】また1000センチストークスを超えると、水系中で均一処理が難しくなり、処理効率が極端に悪化してしまう。

【0045】本発明に用いられるシリコンワニスも、25℃における粘度が50~1000センチストークスであれば何ら構わない。

【0046】さらに本発明においては、処理された酸化チタンが、固型分濃度0.1%でエタノール溶媒に分散させた際の400nmの光長における光透過率が40%以上であることも一つの特徴である。

【0047】すなわち、本発明の酸化チタンをフルカラートナーとして使用した場合、可視光における透過性が悪いと、OHPの投影像にかげりが生じ、鮮明なものが得られない。

【0048】尚本発明における透過率の測定は島津製作所製UV2200で行った。

【0049】また、トナーを重量平均粒径5~10μmと小粒径化した場合にも本発明の酸化チタンは好適である。トナーを小粒径化すると重量あたりの表面積が増大し、摺擦による過剰帯電を生じやすくなる。これに対して帯電を制御し、流動性を付与できる酸化チタン微粒子の効果は大きい。

【0050】本発明に係るトナーには、荷電特性を安定化するために荷電制御剤を配合しても良い。その際トナーの色調に影響を与えない無色又は淡色の荷電制御剤が好ましい。その際の負荷電制御剤としては例えばアルキル置換サリチル酸の金属錯体（例えばジ-tert-ブチルサリチル酸のクロム錯体又は亜鉛錯体）の如き有機金属錯体が挙げられる。負荷電制御剤をトナーに配合する場合には結着樹脂100重量部に対して0.1~12重量部、好ましくは0.5~8重量部添加するのが良い。

【0051】本発明に係るトナーと混合して二成分現像剤を調製する場合、その混合比率は現像剤中のトナー濃度として、2~10重量%、好ましくは3~9重量%にすると通常良好な結果が得られる。トナー濃度が2重量%以下では画像濃度が低く実用不可となり、10重量%を越えるとカブリや機内飛散を増加せしめ、現像剤の耐用寿命を短める。

【0052】本発明に使用される着色剤としては、公知の染料料、例えばフタロシアニンブルー、インダスレン*

*ブルー、ピーコックブルー、パーマネントレッド、レーキレッド、ローダミンレーキ、ハンザイエロー、パーマネントイエロー、ベンジジンイエロー等広く使用することができる。その含有量としては、OHPフィルムの透過性に対し敏感に反映するよう結着樹脂100重量部に対して12重量部以下であり、好ましくは0.5~9重量部である。

【0053】本発明のトナーには必要に応じてトナーの特性を損ねない範囲で添加剤を混合しても良いが、そのような添加剤としては、例えばテフロン、ステアリン酸亜鉛、ポリフッ化ビニリデンの如き滑剤、あるいは定着助剤（例えば低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレンなど）、有機樹脂粒子等がある。

【0054】本発明のトナーの製造にあたっては、熱ロール、ニーダー、エクストルーダー等の熱混練機によって構成材料を良く混練した後、機械的な粉碎、分級によって得る方法、或は結着樹脂溶液中に着色剤等の材料を分散した後、噴霧乾燥することにより得る方法、又は、結着樹脂を構成すべき単量体に所定材料を混合した後、この乳化懸濁液を重合させることによりトナーを得る重合トナー製造法等それぞれの方法が応用できる。

【0055】本発明の着色剤含有樹脂粒子に使用する結着物質としては、従来電子写真用トナー結着樹脂として知られる各種の材料樹脂が用いられる。

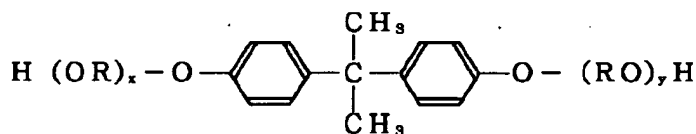
【0056】例えば、ポリスチレン、スチレン・ブタジエン共重合体、スチレン・アクリル共重合体等のスチレン系共重合体、ポリエチレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・ビニルアルコール共重合体のようなエチレン系共重合体、フェノール系樹脂、エポキシ系樹脂、アクリルフタレート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、マレイン酸系樹脂等である。また、いずれの樹脂もその製造方法等は特に制約されるものではない。

【0057】これらの樹脂の中で、特に負帯電能の高いポリエステル系樹脂を用いた場合に本発明の効果は絶大である。すなわち、ポリエステル系樹脂は、定着性にすぐれ、カラートナーに適している反面、負帯電能が強く帯電が過大になりやすいが、本発明の構成にポリエステル樹脂を用いると弊害は改善され、優れたトナーが得られる。

【0058】特に、次式

【0059】

【化6】



（式中Rはエチレンまたはプロピレン基であり、x、yはそれぞれ1以上の整数であり、かつx+yの平均値は

2~10である。)で代表されるビスフェノール誘導体もしくは置換体をジオール成分とし、2価以上のカルボン酸またはその酸無水物またはその低級アルキルエステルとからなるカルボン酸成分(例えばフマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸など)とを共縮重合したポリエステル樹脂がシャープな溶融特性を有するのでより好ましい。

【0060】本発明のトナーを用いてキャリアを使用する二成分現像剤とする場合には、キャリア表面の被覆樹脂として電気絶縁性樹脂を用いるが、トナー材料、キャリア芯材材料により適宜選択される。本発明においては、キャリア芯材表面との接着性を向上するために、少なくともアクリル酸(又はそのエステル)単量体およびメタクリル酸(又はそのエステル)単量体から選ばれる少なくとも一種の単量体を含有することが必要である。特にトナー材料として、負帯電能の高いポリエステル樹脂粒子を用いた場合帯電を安定する目的でさらにスチレン系単量体との共重合体とすることが好ましく、スチレン系単量体の共重合重量比を5~70重量%とすることが好ましい。

【0061】本発明に使用できるキャリア芯材の被覆樹脂用モノマーとしては、スチレン系モノマーとしては、例えばスチレンモノマー、クロロスチレンモノマー、 α -メチルスチレンモノマー、スチレン-クロロスチレンモノマーなどがあり、アクリル系モノマーとしては、例えばアクリル酸エステルモノマー(アクリル酸メチルモノマー、アクリル酸エチルモノマー、アクリル酸ブチルモノマー、アクリル酸オクチルモノマー、アクリル酸フェニルモノマー、アクリル酸2エチルヘキシルモノマー)などがあり、メタクリル酸エステルモノマー(メタクリル酸メチルモノマー、メタクリル酸エチルモノマー、メタクリル酸ブチルモノマー、メタクリル酸フェニルモノマー)などがある。

【0062】本発明に使用されるキャリア芯材(磁性粒子)としては、例えば表面酸化又は未酸化の鉄、ニッケル、銅、亜鉛、コバルト、マンガン、クロム、希土類等の金属及びそれらの合金又は酸化物などが使用できる。又、その製造方法として特別な制約はない。

【0063】次に本発明のトナーを使用して非磁性一成分現像を行なう場合の画像形成装置の一例を説明するが、必ずしもこれに限定されるものではない。図1に、潜像保持体上に形成された静電像を現像する装置を示す。1は潜像保持体であり、潜像形成は図示しない電子写真プロセス手段又は静電記録手段により成される。2は現像剤担持体であり、アルミニウムあるいはステンレス等からなる非磁性スリーブからなる。非磁性一成分カラートナーはホッパー3に貯蔵されており、供給ローラー4により現像剤担持体上へ供給される。なお供給ローラー4は現像後の現像剤担持体上のトナーのはぎ取りも

行っている。現像剤担持体上に供給されたトナーは現像剤塗付ブレード5によって均一かつ薄層に塗付される。現像剤塗付ブレードと現像剤担持体との当接圧力は、スリーブ母線方向の線圧として、3~250g/cm、好ましくは10~120g/cmが有効である。当接圧力が3g/cmより小さい場合、トナーの均一塗付が困難になり、トナーの帯電量分布がブロードになり、カブリや飛散の原因となる。また当接圧力が250g/cmを超えると、トナーに大きな圧力がかかるため、トナーどうしが凝集したり、あるいは粉碎されてしまうため好ましくない。当接圧力を3~250g/cmに調整することで小粒径トナー特有の凝集をほぐすことが可能になり、またトナーの帯電量を瞬時に立ち上げることが可能になる。現像剤塗付ブレードは、所望の極性にトナーを帯電するに適した摩擦帯電系列の材質のものをを用いることが好ましい。

【0064】本発明においては、シリコンゴム、ウレタンゴム、スチレン-ブタジエンゴム等が好適である。さらにポリアミド樹脂等でコートしても良い。また導電性ゴム等を使用すれば、トナーが過剰に帯電するのを防ぐことができ好ましい。

【0065】なお、本発明で提案した、ブレードにより現像剤担持体上にトナーを薄層コートする系においては、充分な画像濃度を得るために、現像剤担持体上のトナー層の厚さを現像剤担持体と潜像保持体との対向空隙長よりも小さくし、この空隙に交番電場を印加することが必要である。すなわち、図1に示すバイアス電源6により、現像剤担持体と潜像保持体間に交番電場又は交番電場に直流電場を重ねた現像バイアスを印加することにより、現像剤担持体上から潜像保持体上へのトナーの移動を容易にし、さらに良質の画像を得ることができる。

【0066】以下に本発明の測定法について述べる。

(1) トナー粒度測定：粒度分布については、種々の方法によって測定できるが、本発明においてはコールターカウンターを用いて行った。

【0067】すなわち、測定装置としてはコールターカウンターTA-II型(コールター社製)を用い、個数平均分布、体積分布を出力するインターフェイス(日科機製)及びCX-1パーソナルコンピュータ(キヤノン製)を接続し、電解液は1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調製する。測定法としては前記電解水溶液100~150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1~5ml加え、さらに測定試料を2~20mg加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約1~3分間分散処理を行い、前記コールターカウンターTA-II型により、アバチャーとして100 μ mアバチャーを用いて、トナーの体積、個数を測定して2~40 μ mの体積分布と個数分布とを算出した。それから本発明に係ると

ころの、体積分布から求めた重量基準の重量平均径(D4)(各チャンネルの中央値をチャンネルごとの代表値とする)、体積分布から求めた重量基準の粗粉量(16.0 μ m以上)、個数分布から求めた個数基準の微粉個数(5.04 μ m以下)を求めた。

(2)疎水化度測定:メタノール滴定試験は、疎水化された表面を有する酸化チタン微粉体の疎水化度を確認する実験的試験である。

【0068】処理された酸化チタン微粉体の疎水化度を評価するために本明細書において規定される“メタノール滴定試験”は次の如く行う。供試酸化チタン微粉体0.2gを容量250mlの三角フラスコ中の水50mlに添加する。メタノールをビュレットから酸化チタンの全量が温潤されるまで滴定する。この際フラスコ内の溶液はマグネチックスターラーで常時攪拌する。その終点は酸化チタン微粉体の全量が液体中に懸濁されることによって観察され、疎水化度は終点に達した際のメタノールおよび水の液状混合物中のメタノールの百分率として表わされる。

【0069】以下、実施例によって、本発明を詳細に説明する。

【0070】

【実施例】

(酸化チタンの製造例1)親水性酸化チタン微粒子(粒径0.05 μ m、BET120m²/g)を水系中で混合攪拌しながら、処理剤として、25℃における粘度が500センチストークスのジメチルポリシロキサンを水系中に分散させエマルジョンとしたものを、固型分換算で酸化チタン微粒子の5%となるように、粒子が合一しないよう添加混合した後、乾燥解砕し、疎水化度30%、平均粒径0.05 μ m、400nmにおける透過率*

プロポキシビスフェノールとフマル酸を

100部

縮合して得られたポリエステル樹脂

フタロシアニン顔料

4部

ジ-tert-ブチルサリチル酸のクロム錯塩

4部

をヘンシェルミキサーにより十分予備混合を行い、3本ロールミルで少なくとも2回以上熔融混練し、冷却後ハンマーミルを用いて約1~2mm程度に粗粉砕し、次いでエアージェット方式による微粉砕機で微粉砕した。さらに得られた微粉砕物を分級して本発明の粒度分布となるように2~10 μ mを選択し、着色剤含有樹脂粒子を得た。

【0077】この粒子に酸化チタンb1.0%をヘンシェルミキサーで混合し、シアントナーとした。このシアントナーは、重量平均径が8.2 μ mであった。

【0078】このトナー5部に対して、メチルメタクリレート75%、ブチルアクリレート25%からなる共重合体(重量平均分子量20万)を重量平均粒径4.5 μ m、3.5 μ m以下4.2%、3.5~4.0 μ m9.5%、7.4 μ m以上0.2%の粒度分布を有するCu-Zn-

*が50%の酸化チタン微粒子aを得た。

【0071】(酸化チタンの製造例2)酸化チタンaを、水中に混合攪拌し、n-C₈H₁₇-Si-(OCH₃)₃を水系中に分散させエマルジョンとした処理剤を酸化チタン微粒子に対して、固型分で、20重量%となるように粒子が合一しないように添加混合し、乾燥、解砕して、疎水化度70%、平均粒径0.05 μ m、400nmにおける透過率55%の酸化チタンbを得た。

【0072】(酸化チタンの製造例3、4)製造例2において、カップリング剤としてn-C₈H₁₇-Si-(OCH₃)₃、n-C₁₀H₂₁-Si-(OCH₃)₃を使用して、それぞれ、疎水化度60%、平均粒径0.05 μ m、400nmにおける透過率60%の酸化チタンcを、また、疎水化度70%、平均粒径0.05 μ m、400nmにおける透過率50%の酸化チタンdを得た。

【0073】(酸化チタンの製造例5)製造例1において、ジメチルポリシロキサンを25重量%使用する以外は同様にして、疎水化度55%、平均粒径0.05 μ m、400nmにおける透過率40%の酸化チタンeを得た。

【0074】(酸化チタンの製造例6)製造例1の親水性酸化チタンを高温で、さらに焼結する以外は製造例2と同様にして、疎水化度80%、平均粒径0.3 μ m、400nmにおける透過率5%の酸化チタンfを得た。

【0075】(酸化チタンの製造例7)製造例2において10重量%の処理剤とする以外は同様にして、疎水化度45%、平均粒径0.05 μ m、400nmにおける透過率60%の酸化チタンgを得た。

【0076】実施例1

Fe系フェライトキャリアに0.5%コーティングしたキャリアを総量100部になるように混合し現像剤とした。

【0079】この現像剤を用いて市販の普通紙カラー複写機(カラーレーザーコピー500、キヤノン製)にて現像コントラストを300Vに設定し、23℃/65%下で画出しを行なった。得られた画像はマクベスRD918型でSPIフィルターを使用して反射濃度測定を行なった(以後の画像濃度測定方法も同様)。この画像濃度は1.51と高く、カブリも全くない鮮明なものであった。またOHP投影像も鮮明でにじみのないものであった。以後更に10,000枚のコピーを行なったがその間の濃度変動は0.08と小さく、カブリ、鮮明さも初期と同等のものが得られた。又低温低温下(20℃、10%RH)においても現像コントラストを300Vに

13

設定し、画出しを行ったところ、画像濃度も1.46と高く、本発明により低温下での帯電量制御に効果のあったことを示唆している。

【0080】また、高温高湿下でも(30℃/80%)同様に現像コントラストを300Vに設定し、画出しを行ったところ、画像濃度も1.55と非常に安定で良好な画像が得られた。

【0081】更に23℃/60%RH、20℃/10%、30℃/80%、の各環境に1カ月放置後の初期画像においても、全く異常は認められなかった。

【0082】実施例2

実施例1の酸化チタンbのかわりに酸化チタンcを使用する以外は実施例1と同様に行ったところ、30℃/80%下で画像濃度が1.54~1.61と若干高くなったものの良好な結果が得られた。

【0083】実施例3

実施例1の酸化チタンbのかわりに酸化チタンdを使用する以外は実施例1と同様に行ったところ、20℃/10%下で画像濃度が1.40~1.46と若干低くなったが良好な結果が得られた。

【0084】比較例1

実施例1の酸化チタンbのかわりに酸化チタンaを使用する以外は実施例1と同様に行ったところ、30℃/80%下で画像濃度が1.70と高くなりカブリも若干認められた。

【0085】比較例2

実施例1の酸化チタンbのかわりに、酸化チタンeを使用する以外は実施例1と同様に行ったところ、30℃/80%下で1カ月の放置によって画像濃度が1.75と高くなり、カブリ、トナー飛散が若干認められた。

【0086】比較例3

実施例1の酸化チタンbのかわりに、酸化チタンfを使

14

用する以外は実施例1と同様に行ったところ、流動性が低下し、画質が低下するとともに、OHP投影像の鮮明性が悪化した。

【0087】実施例4

市販のカラー複写機(カラーレーザーコピー500、キヤノン製)の現像器を図1に示すように改造し、キャリアを使用しない以外は実施例1と同様に3,000枚の画出しを行ったところ、画像濃度は、

20℃/10%下で 1.47~1.51

10 23℃/65%下で 1.50~1.53

30℃/80%下で 1.50~1.57

と良好な結果が得られた。

【0088】実施例5

酸化チタンgを使用する以外は実施例1と同様に行ったところ、30℃/80%下で画像濃度が1.56~1.65と高くなったものの良好な結果が得られた。

【0089】

【発明の効果】本発明によれば、酸化微粒子の改良、特に特定の構造を有するカップリング剤で処理した酸化チタンを使用することによって、種々の環境での帯電安定化が図れ、また良好な流動性を示し、高画質化が達成される。

【図面の簡単な説明】

【図1】現像装置の一例を示した説明図である。

【符号の説明】

- 1 潜像保持体
- 2 現像剤担持体
- 3 ホッパー
- 4 供給ローラー
- 30 5 現像剤塗布ブレード
- 6 電源

【図1】

